

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-256062

(43)Date of publication of application : 19. 09. 2000

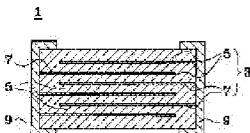
(51)Int. Cl. C04B 35/46

H01C 7/02

(21)Application number : 11-058444 (71)Applicant : MURATA MFG CO LTD

(22)Date of filing : 05. 03. 1999 (72)Inventor : NIIMI HIDEAKI
MATSUNAGA TATSUYA

(54) MULTILAYER SEMICONDUCTOR CERAMIC DEVICE



(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a multilayer semiconductor ceramic device which can be calcined at $\leq 1000^{\circ}$ C and which can develop enough PTC characteristics even when the device is subjected to re-oxidation treatment at a low temp.

SOLUTION: This multilayer semiconductor ceramic device 1 consists of a multilayer sintered body 3 in which semiconductor ceramic layers 5 and inner electrode layers 7 are alternately stacked, and outer electrodes 9 formed on the sintered body 3. The semiconductor ceramic layers 5 contain at least boron oxide and an oxide comprising at least one kind selected from barium, strontium, calcium, lead, yttrium and rare earth elements in a barium titanate-based semiconductor sintered body. These oxides are incorporated in such a manner that the atomic ratio of the boron element (B) in the boron oxide satisfies $0.001 \leq B/\beta \leq 0.50$ and $0.5 \leq$

$B/(\alpha - \beta) \leq 10.0$, wherein α is the total amt. of barium, strontium, calcium, lead, yttrium and rare earth elements in the semiconductor ceramic material, and β is the total amt. of titanium, tin, zirconium, niobium, tungsten and antimony in the semiconductor ceramic material.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07.08.2000

[Date of sending the examiner's
decision of rejection] 31.08.2004

[Kind of final disposal of
application other than the
examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for
application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998, 2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

**JPO and NCIP are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] It is the laminating mold semi-conductor ceramic component in which the external electrode was formed on the laminating sintered compact which carried out the laminating of a semi-conductor ceramic

layer and the internal electrode layer by turns. Said semi-conductor ceramic layer In the semi-conductor sintered compact of a barium titanate system, at least A boron oxide, Barium, strontium, calcium, lead, an yttrium, and the oxide that consists of at least one kind chosen from rare earth elements are contained, and said boron oxide is converted into a boron element (referred to as B). And by the atomic ratio $0.001 \leq B/\beta \leq 0.500$. $5 \leq B/(\alpha-\beta) \leq 10.0$ however, the barium contained in α :semi-conductor ceramic and strontium -- Each element of calcium, lead, and an yttrium, and the total amount β of rare earth elements: The titanium contained in a semi-conductor ceramic, tin, a zirconium, niobium, a tungsten, the laminating mold semi-conductor ceramic component characterized by being added and becoming so that it may become the total amount of each element of antimony.

[Claim 2] The laminating mold semi-conductor ceramic component according to claim 1 to which the total amount (referred to as Md) of a donor element and the total amount (referred to as Ma) of an acceptor element are characterized by being added so that it may be set to $0.0001 \leq Md/\beta \leq 0.0050$. $0.0001 \leq Ma/\beta \leq 0.005$ (however, β : total amount of each element of the titanium contained in a semi-conductor ceramic, tin, a zirconium, niobium, a tungsten, and antimony) by the atomic ratio into said semi-conductor ceramic layer.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to a laminating mold semi-conductor ceramic component, especially the laminating mold semi-conductor ceramic component which has a forward resistance temperature

characteristic.

[0002]

[Description of the Prior Art] Before, the semiconductor device which has the forward resistance temperature characteristic (it considers as a PTC property hereafter) rapidly formed into high resistance above Curie temperature is used for the components protection of the circuit from an overcurrent, and for demagnetization of color television. Since it told this semiconductor device that the temperature coefficient of resistance of a PTC property is large, it was common to it to have used the semiconductor ceramic which uses barium titanate as a principal component.

[0003] However, in order to make the ceramic of a barium titanate system semi-conductor-ize, it is usually necessary to calcinate under an elevated temperature 1300 degrees C or more. When such hot heat treatment was performed, while it was easy to produce breakage in a firing furnace and the sustaining cost of a firing furnace became large, since it was not desirable, a semi-conductor ceramic of the barium titanate system which can be calcinated more at low temperature was desired also from the point of energy saving.

[0004] Then, the technique of adding boron nitride to barium titanate and lowering the semi-conductor-ized temperature of a ceramic to it is indicated by "Semiconducting Barium Titanate Ceramics Prepared by Boron-Conducting Liquid-Phase Sintering" (No.3, P829 - 1994 [In-Chyuan Ho, Communications of the American Ceramic Society Vol.77, / 832 or]). According to this reference, the ceramic which added boron nitride to barium titanate is reported for semi-conductor-izing at about 1100 degrees C to be possible for that semi-conductor-ized temperature.

[0005] On the other hand, the reduction in resistance in ordinary temperature and high pressure-proofing-ization can be attained, and a semi-conductor ceramic component of the laminating chip mold suitable for high density assembly is desired in recent years.

[0006] Usually, after a laminating mold semi-conductor ceramic component carries out the laminating of a ceramic green sheet and the internal electrode paste by turns, it is manufactured by the approach of really calcinating in a firing furnace. Therefore, even if it carries out coincidence baking with a ceramic, base metal, such as nickel in which a ceramic and ohmic contact are possible, is used for the internal electrode ingredient. The semi-conductor ceramic and the internal electrode material are really calcinated by once calcinating in reducing atmosphere, in order to oxidize, if such a base metal is calcinated in atmospheric air, and performing reoxidation processing at the temperature which is extent to which an internal electrode does not

oxidize after that. However, in order to perform reoxidation processing at low temperature comparatively, there was a problem that the manifestation of a PTC property was not enough.

[0007] So, to JP, 8-153605, A, even if it carries out reoxidation processing at low temperature, the approach which a PTC property discovers is indicated. This approach has the description in having used the perovskite compound of a particle for the titanate which is a principal component. If this compound is used, sintering will become possible at 1000-degree-C or more low temperature 1250 degrees C or less, and a PTC property will be discovered for reoxidation processing temperature at low temperature 500 degrees C or more.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, the conventional laminating mold semi-conductor ceramic component will need about 1000-degree C reoxidation processing temperature, in order to acquire sufficient PTC property, and an internal electrode may oxidize. Therefore, in order to acquire PTC property sufficient at lower reoxidation processing temperature, the laminating mold semi-conductor ceramic component which can be calcinated at low temperature was called for.

[0009] Even if it can calcinate the purpose of this invention below 1000 degrees C and it performs reoxidation processing at low temperature, it is to offer the laminating mold semi-conductor ceramic component which can make a PTC property fully discover.

[0010]

[Means for Solving the Problem] This invention is made in view of the above troubles. The laminating mold semi-conductor ceramic component of the 1st invention It is the laminating mold semi-conductor ceramic component in which the external electrode was formed on the laminating sintered compact which carried out the laminating of a semi-conductor ceramic layer and the internal electrode layer by turns. Said semi-conductor ceramic layer In the semi-conductor sintered compact of a barium titanate system, at least A boron oxide, Barium, strontium, calcium, lead, an yttrium, and the oxide that consists of at least one kind chosen from rare earth elements are contained, and said boron oxide is converted into a boron element (referred to as B). And by the atomic ratio $0.001 \leq B/\beta \leq 0.500$, $0.5 \leq B/(\alpha + \beta) \leq 10.0$ however, the barium contained in α :semi-conductor ceramic and strontium -- Each element of calcium, lead, and an yttrium, and the total amount β of rare earth elements: It is characterized by being added and becoming so that it may become the total amount of each element of the titanium

contained in a semi-conductor ceramic, tin, a zirconium, niobium, a tungsten, and antimony.

[0011] Since a PTC property can be made to discover more even if it can make burning temperature of a semi-conductor ceramic into 1000 degrees C or less and performs reoxidation processing at low temperature by using the semi-conductor ceramic of such a presentation, base metal can be used for an internal electrode, and sufficient PTC property can be made to discover.

[0012] Moreover, in the laminating mold semi-conductor ceramic component of the 2nd invention, it is desirable to be added so that the total amount (referred to as Md) of a donor element and the total amount (referred to as Ma) of an acceptor element may be atomic ratios and it may be set to $0.0001 \leq Md/\beta \leq 0.0050$, $0.0001 \leq Ma/\beta \leq 0.005$ (however, β : total amount of each element of the titanium contained in a semi-conductor ceramic, tin, a zirconium, niobium, a tungsten, and antimony) into said semi-conductor ceramic layer.

[0013] A PTC property can be made to discover more effectively by making it such a presentation.

[0014]

[Embodiment of the Invention] The laminating mold semi-conductor ceramic component of this invention consists of a laminating sintered compact which carried out the laminating of the internal electrode layer which uses a barium titanate system semi-conductor ceramic layer and base metal as a principal component by turns, and an external electrode formed on the internal electrode derivation side of this laminating sintered compact.

[0015] The semi-conductor ceramic used for this invention uses barium titanate as a principal component, and contains boron oxide as an accessory constituent.

[0016] The above-mentioned barium titanate is Sr, calcium, Pb, Y, rare earth elements, etc. in a part of Ba in barium titanate, and may permute a part of Ti by Sn, Zr, Nb, W, and Sb, respectively.

[0017] Moreover, apart from Ba site of barium titanate, the oxide of Ba replaceable nature elements, such as Ba or Sr, calcium, Pb and Y, and rare earth elements, is superfluously added by the above-mentioned semi-conductor ceramic so that the total amount of Ba replaceable nature elements, such as Ba or Sr, calcium, Pb and Y, and rare earth elements, may increase more than the total amount of Ti or Sn, Zr, Nb and W, and Sb element.

[0018] Moreover, the donor element and the acceptor element are added to the above-mentioned semi-conductor ceramic. In addition, a donor element

here points out elements which generally act as a donor to BaTiO₃, such as Y, Nb, Sb, W, Ta, Mo, and rare earth elements. Moreover, an acceptor element points out elements which generally act as an acceptor to BaTiO₃, such as Mn, Fe, Co, nickel, Cr, and alkali metal.

[0019] Moreover, although base metal, such as nickel, Co, Fe, and Mo, can be used for the above-mentioned internal electrode layer as a simple substance or an alloy, since it says that it excels in oxidation resistance, it is desirable to use nickel.

[0020] Moreover, although Ag, Pd, an Ag-Pd alloy, etc. are mentioned, especially limitation is not carried out to the above-mentioned external electrode. Next, this invention is explained still more concretely using an example.

[0021]

[Example] (Example 1) The manufacture approach of the laminating mold semi-conductor ceramic component of this invention is explained. Drawing 1 shows the outline sectional view of the laminating mold semi-conductor ceramic component of this invention. First, Ba site / Ti site = hydrothermal synthesis of the barium titanate was carried out so that it might be set to 0.998. BaCO₃, Sm₂O₃, and BN and MnCO₃ -- the following (I) type -- like -- weighing capacity -- it added and mixture was obtained. [next,]

[0022]

Hydrothermal powder Ba_{0.998}TiO₃+0.001Sm₂O₃+x-BaCO₃+y-BN+0.0002MnCO₃ ...

(I)

The binder was added into the obtained mixture, and with the zirconia ball, wet blending was carried out for 10 hours, and it considered as the ceramic slurry. Next, after fabricating the obtained ceramic slurry with a doctor blade method, it was made to dry and considered as the ceramic green sheet. The laminating of the nickel paste was printed and carried out as an internal electrode layer on this ceramic green sheet, and it considered as the layered product. After degreasing this layered product at 300 degrees C among atmospheric air, it calcinated at 950 degrees C among hydrogen / nitrogen reducing atmosphere for 2 hours, and the laminating sintered compact was obtained. In addition, the semi-conductor ceramic layer of this laminating sintered compact is as follows.

[0023]

While applying Ag electrode paste, being burned at 800 degrees C among atmospheric air for 2 hours and forming the external electrode 9 on the internal electrode derivation side of Ba_{0.998}Sm_{0.002}TiO₃+x-BaO^{1/2}y and B-2O₃+0.0002MnO₂, next the laminating sintered compact 3 that consists

of a semi-conductor ceramic layer 5 and an internal electrode layer 7 like drawing 1, reoxidation processing was carried out and the laminating mold semi-conductor ceramic component 1 of this invention was obtained.

[0024] Here, the addition x of BaCO₃ and the addition y of BN were fluctuated, and the room temperature resistance and the resistance rate of change log (R₂₅₀/R₂₅) (resistance at the time of R₂₅₀:250 degree C, resistance at the time of R₂₅:25 degree C) of a laminating mold semi-conductor ceramic component which were obtained like the above were measured. The result is shown in Table 1. In addition, * mark in Table 1 shows the outside of the range of this invention. Moreover, in this example, it becomes B/beta=B/Ti and B/(alpha-beta) =B/(Ba+Sm-Ti).

[0025]

[Table 1]

試料 番号	B/Ti (B/ β)	B/(Ba+Sm-Ti) (B/ $\alpha-\beta$)	添加物		特性		焼結性
			Ba元素量 (mol)	B元素量 (mol)	室温抵抗 (Ω)	抵抗変化率 log(R ₂₅₀ /R ₂₅)	
※1	0.0005	0.2	0.00250	0.005	1000000以上	測定不可	×
※2	0.0005	0.5	0.00100	0.005	1000000以上	測定不可	×
※3	0.0005	2	0.00025	0.005	55000	0.6	×
※4	0.0005	8	0.00006	0.005	6000	0.9	×
※5	0.0005	12	0.00004	0.005	25000	0.8	×
※6	0.001	0.2	0.00500	0.001	28	1.3	△
7	0.001	0.5	0.00200	0.001	0.97	3.5	○
8	0.001	2	0.00050	0.001	0.62	3.9	○
9	0.001	8	0.00013	0.001	0.89	3.3	○
※10	0.001	12	0.00008	0.001	30	2.2	△
※11	0.01	0.2	0.05000	0.01	25	1.9	△
12	0.01	0.5	0.02000	0.01	0.99	3.6	○
13	0.01	2	0.00500	0.01	0.45	3.8	○
14	0.01	8	0.00125	0.01	0.95	3.7	○
※15	0.01	12	0.00083	0.01	45	2.6	△
※16	0.05	0.2	0.25000	0.05	26	2.9	△
17	0.05	0.5	0.10000	0.05	0.82	3.9	○
18	0.05	2	0.02500	0.05	0.21	4.2	○
19	0.05	8	0.00625	0.05	0.73	4.1	○
※20	0.05	12	0.00417	0.05	19	2.4	△
※21	0.1	0.2	0.50000	0.1	16	2.6	△
22	0.1	0.5	0.20000	0.1	0.65	3.7	○
23	0.1	2	0.05000	0.1	0.52	3.8	○
24	0.1	8	0.01250	0.1	0.65	3.8	○
※25	0.1	12	0.00833	0.1	26	2.9	△
※26	0.5	0.2	2.50000	0.5	56	2.1	△
27	0.5	0.5	1.00000	0.5	2.5	3.1	○
28	0.5	2	0.25000	0.5	2.1	3.2	○
29	0.5	8	0.06250	0.5	2.9	3.1	○
※30	0.5	12	0.04167	0.5	35	2.6	△
※31	0.7	0.2	3.50000	0.7	89	1.3	△
※32	0.7	0.5	1.40000	0.7	25	1.5	△
※33	0.7	2	0.35000	0.7	39	1.5	△
※34	0.7	8	0.08750	0.7	190	1.3	△
※35	0.7	12	0.05833	0.7	480	0.9	△

※印は本発明の範囲外

[0026] As shown in Table 1, it understands that room temperature resistance is low and $0.001 \leq B/\beta \leq 0.50$ and the thing in the range of $0.5 \leq B/(\alpha-\beta) \leq 10.0$ are making the triple [at least] or

more digits resistance rate of change $\log (R_{250}/R_{25})$ discover.

[0027] (Example 2) The addition of 0.02 mols and BN was fixed to 0.06 mols for the addition x of BaCO_3 , except having fluctuated the addition (Md) of Sm 203 which is a donor, and the addition (Ma) of MnCO_3 which is an acceptor, the laminating mold semi-conductor ceramic component was created like the example 1, and room temperature resistance and the resistance rate of change $\log (R_{250}/R_{25})$ were measured. The result is shown in Table 2. In addition, * mark in Table 2 shows the outside of the range of claim 2.

[0028]

[Table 2]

試料 番号	Sm/Ti (Md/ β)	Mn/Ti (Ma/ β)	室温抵抗 (Ω)	抵抗変化率 $\log(R_{250}/R_{25})$
* 41	0.002	0.000005	0.15	2.2
42	0.002	0.00001	0.17	3.3
43	0.002	0.00005	0.19	3.8
44	0.002	0.0001	0.20	4.1
45	0.002	0.0005	0.35	4.5
46	0.002	0.001	1.20	4.9
47	0.002	0.005	3.50	5.3
* 48	0.002	0.01	890.00	1.5
* 49	0.00005	0.0005	260.00	1.2
50	0.0001	0.0005	2.60	4.2
51	0.0005	0.0005	0.80	5.0
52	0.001	0.0005	0.41	4.6
53	0.005	0.0005	0.32	3.1
* 54	0.01	0.0005	0.20	1.9

* 印は請求項2の範囲外

[0029] As shown in Table 2, the thing in the range of $0.0001 \leq \text{Md}/\beta <= 0.005$ and $0.00001 \leq \text{Ma}/\beta <= 0.005$ has low room temperature resistance, and it turns out that the resistance rate of change $\log (R_{250}/R_{25})$ is large sharply.

[0030] Here, in claim 1 and claim 2, the reason which limited the addition of a boron oxide and the addition of an acceptor element and a donor element is explained. In addition, the total amount of each element of the total amount of each element of the barium contained in alpha:semi-conductor ceramic, strontium, calcium, lead, and an yttrium, and rare earth elements, the titanium contained in beta:semi-conductor ceramic, tin, a zirconium, niobium, a tungsten, and antimony, the total amount of Md:donor element, Ma: The total amount of an acceptor element is shown.

[0031] In claim 1, the addition of a boron oxide was converted into the boron element (B), and like sample numbers 1-5, when B/β was smaller than 0.001, room temperature resistance becomes extremely high, the resistance rate of change $\log (R_{250}/R_{25})$ becomes small, and it limited with $0.001 \leq B/\beta <= 0.50$ by the atomic ratio because it was not desirable. On the other hand, like sample numbers 31-35, also when

B/beta is larger than 0.50, room temperature resistance becomes high, the resistance rate of change $\log (R_{250}/R_{25})$ becomes small, and it is because it is not desirable.

[0032] Moreover, in claim 1, the addition of a boron oxide was converted into the boron element (B), and by the atomic ratio, like sample numbers 1, 6, 11, 16, 21, 26, and 31, in being smaller than 0.5, room temperature resistance becomes $[B/(\alpha\text{-}\beta)]$ high, the resistance rate of change $\log (R_{250}/R_{25})$ becomes small, and it limited to $0.5 \leq B/(\alpha\text{-}\beta) \leq 10.0$ because it was not desirable. On the other hand, like sample numbers 5, 10, 15, 20, 25, 30, and 35, also when larger than 10.0, room temperature resistance becomes $[B/(\alpha\text{-}\beta)]$ high, the resistance rate of change $\log (R_{250}/R_{25})$ becomes small, and it is because it is not desirable.

[0033] Moreover, in claim 2, like a sample number 49, when Md/β was smaller than 0.0001, room temperature resistance becomes high, the resistance rate of change $\log (R_{250}/R_{25})$ becomes small, and the addition of a donor element was limited to $0.0001 \leq Md/\beta \leq 0.005$ by the atomic ratio because it was not desirable. On the other hand, it is because the resistance rate of change $\log (R_{250}/R_{25})$ becomes small and is not desirable when Md/β is larger than 0.005 like a sample number 54.

[0034] Moreover, in claim 2, like a sample number 41, when Ma/β is smaller than 0.00001, it becomes small and is not desirable [having limited the addition of an acceptor element to $0.00001 \leq Ma/\beta \leq 0.005$ by the atomic ratio / the resistance rate of change $\log (R_{250}/R_{25})$]. On the other hand, like a sample number 48, when Ma/β is larger than 0.005, room temperature resistance becomes high, the resistance rate of change $\log (R_{250}/R_{25})$ becomes small, and it is because it is not desirable.

[0035]

[Effect of the Invention] The laminating mold semi-conductor ceramic component of this invention is a laminating mold semi-conductor ceramic component in which the external electrode was formed on the laminating sintered compact which carried out the laminating of a semi-conductor ceramic layer and the internal electrode layer by turns. At least a semi-conductor ceramic layer in the semi-conductor sintered compact of a barium titanate system A boron oxide, Barium, strontium, calcium, lead, an yttrium, and the oxide that consists of at least one kind chosen from rare earth elements are contained, and a boron oxide is converted into a boron element (referred to as B). And by the atomic ratio $0.001 \leq B/\beta \leq 0.50$, $0.5 \leq B/(\alpha\text{-}\beta) \leq 10.0$ however, the barium contained

in alpha:semi-conductor ceramic and strontium -- The total amount of each element of calcium, lead, and an yttrium, and rare earth elements, beta : since it is added so that it may become the total amount of each element of the titanium contained in a semi-conductor ceramic, tin, a zirconium, niobium, a tungsten, and antimony Burning temperature of a semi-conductor ceramic can be made into 1000 degrees C or less, and a PTC property can be made to discover more even if it performs reoxidation processing at low temperature.

[0036] Moreover, it sets for the laminating mold semi-conductor ceramic component of this invention. The total amount (referred to as Md) of a donor element and the total amount (referred to as Ma) of an acceptor element in a semi-conductor ceramic layer by the atomic ratio $0.0001 \leq \text{Md}/\text{beta} \leq 0.005$, $0.00001 \leq \text{Ma}/\text{beta} \leq 0.005$ Since it is added so that it may become (however, the total amount of each element of the titanium contained in beta:semi-conductor ceramic, tin, a zirconium, niobium, a tungsten, and antimony), a PTC property can be made to discover effectively.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The outline sectional view showing the laminating mold semi-conductor ceramic component of this invention.

[Description of Notations]

- 1 Laminating Mold Semi-conductor Ceramic Component
- 3 Laminating Sintered Compact
- 5 Semi-conductor Ceramic Layer
- 7 Internal Electrode Layer
- 9 External Electrode

[Translation done.]

* NOTICES *

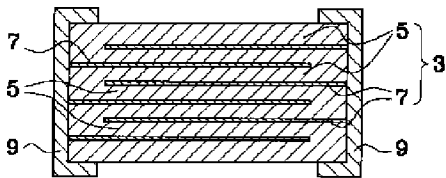
JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]

1



[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2000-256062
(P2000-256062A)

(43)公開日 平成12年9月19日(2000.9.19)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ターミナル*(参考)
C 0 4 B 35/46		C 0 4 B 35/46	N 4 G 0 3 1
H 0 1 C 7/02		H 0 1 C 7/02	5 E 0 3 4

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平11-58444

(22)出願日 平成11年3月5日(1999.3.5)

(71)出願人 000006231

株式会社村田製作所
京都府長岡京市天神二丁目26番10号

(72)発明者 新見 秀明

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式
会社村田製作所内

(72)発明者 松永 達也

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式
会社村田製作所内

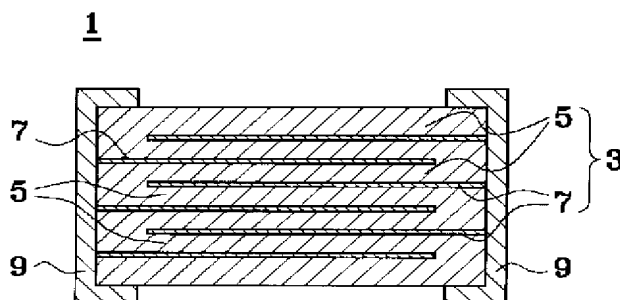
Fターム(参考) 4G031 AA04 AA05 AA06 AA07 AA08
AA11 AA12 AA14 AA18 AA31
AA32 AA34 AA36 BA05 CA03
5E034 AC03 AC07 DA02 DA07 DC01
DC05

(54)【発明の名称】 積層型半導体セラミック素子

(57)【要約】

【課題】 1000℃以下で焼成でき、低温で再酸化処理を行ってもPTC特性を十分に発現させることのできる積層型半導体セラミック素子を提供する。

【解決手段】 半導体セラミック層5と、内部電極層7とを交互に積層した積層焼結体3上に外部電極9を形成した積層型半導体セラミック素子1であって、半導体セラミック層5は、チタン酸バリウム系の半導体焼結体中に、少なくともホウ素酸化物、およびバリウム、ストロンチウム、カルシウム、鉛、イットリウム、希土類元素の中から選ばれる少なくとも1種類からなる酸化物を含有し、かつ前記ホウ素酸化物中のホウ素元素(Bとする)が原子比で、 $0.001 \leq B/\beta \leq 0.50$ 、 $0.5 \leq B/(\alpha - \beta) \leq 10.0$ (ただし、 α :半導体セラミック中に含まれるバリウム、ストロンチウム、カルシウム、鉛、イットリウム、希土類元素の総量、 β :半導体セラミック中に含まれるチタン、錫、ジルコニウム、ニオブ、タングステン、アンチモンの総量)となるように添加されてなることを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 半導体セラミック層と、内部電極層とを交互に積層した積層焼結体上に外部電極を形成した積層型半導体セラミック素子であって、前記半導体セラミック層は、チタン酸バリウム系の半導体焼結体中に、少なくともホウ素酸化物、およびバリウム、ストロンチウム、カルシウム、鉛、イットリウム、希土類元素の中から選ばれる少なくとも1種類からなる酸化物を含有し、かつ前記ホウ素酸化物をホウ素元素（Bとする）に換算して原子比で、

$$0.001 \leq B/\beta \leq 0.50$$

$$0.5 \leq B/(\alpha - \beta) \leq 10.0$$

（ただし、 α ：半導体セラミック中に含まれるバリウム、ストロンチウム、カルシウム、鉛、イットリウムの各元素、および希土類元素の総量

β ：半導体セラミック中に含まれるチタン、錫、ジルコニウム、ニオブ、タングステン、アンチモンの各元素の総量）となるように添加されてなることを特徴とする積層型半導体セラミック素子。

【請求項2】 前記半導体セラミック層中にドナー元素の総量（Mdとする）およびアクセプター元素の総量（Maとする）が原子比で、

$$0.0001 \leq Md/\beta \leq 0.005$$

$$0.00001 \leq Ma/\beta \leq 0.005$$

（ただし、 β ：半導体セラミック中に含まれるチタン、錫、ジルコニウム、ニオブ、タングステン、アンチモンの各元素の総量）となるように添加されていることを特徴とする請求項1に記載の積層型半導体セラミック素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は積層型半導体セラミック素子、特に正の抵抗温度特性を有する積層型半導体セラミック素子に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、過電流からの回路の保護や、カラーテレビの消磁用の部品には、キュリー温度以上で急激に高抵抗化する正の抵抗温度特性（以下、PTC特性とする）を有する半導体素子が用いられている。この半導体素子には、PTC特性の抵抗温度係数が大きいという理由から、チタン酸バリウムを主成分とする半導体セラミックを用いることが一般的であった。

【0003】しかしながら、通常、チタン酸バリウム系のセラミックを半導体化させるためには、1300℃以上の高温下で焼成する必要がある。このような高温の熱処理を行うと、焼成炉に破損が生じやすく、焼成炉の維持費が大きくなるとともに、省エネの点からも好ましくないため、より低温で焼成することのできるチタン酸バリウム系の半導体セラミックが望まれていた。

【0004】そこで、チタン酸バリウムに窒化ホウ素を添加してセラミックの半導体化温度を下げるという技術が「Semiconducting Barium Titanate Ceramics Prepared by Boron-Conducting Liquid-Phase Sintering」（In-Chyuan Ho, Communications of the American Ceramic Society Vol.77, No3, P829~832, 1994年）に開示されている。この文献によれば、チタン酸バリウムに窒化ホウ素を添加したセラミックは、その半導体化温度が1100℃程度での半導体化が可能であると報告されている。

【0005】一方、近年、常温での低抵抗化、高耐圧化が達成でき、高密度実装に適した積層チップ型の半導体セラミック素子が望まれている。

【0006】通常、積層型半導体セラミック素子は、セラミックグリーンシートと内部電極ペーストを交互に積層した後、焼成炉において一体焼成するという方法で製造している。したがって、内部電極材料には、セラミックと同時焼成してもセラミックとオーミック接触が可能なニッケル等の単金属が用いられている。このような単金属は大気中で焼成すると酸化されてしまうため、一旦還元雰囲気中で焼成し、その後、内部電極が酸化しない程度の温度で再酸化処理を行うことによって、半導体セラミックと内部電極材料とを一体焼成している。しかしながら、比較的低温で再酸化処理を行うため、PTC特性の発現が十分でないという問題があった。

【0007】そこで、特開平8-153605号公報には、低温で再酸化処理してもPTC特性が発現する方法を開示している。この方法は主成分であるチタン酸塩に微粒のペロブスカイト化合物を用いたことに特徴がある。この化合物を用いると1000℃以上1250℃以下の低温で焼結可能となり、再酸化処理温度が500℃以上の低温でPTC特性が発現するものである。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の積層型半導体セラミック素子は、十分なPTC特性を得るためには1000℃近い再酸化処理温度を必要とし、内部電極が酸化されてしまう可能性がある。したがって、より低い再酸化処理温度で十分なPTC特性を得るためにより低温で焼成できる積層型半導体セラミック素子が求められていた。

【0009】本発明の目的は、1000℃以下で焼成でき、低温で再酸化処理を行ってもPTC特性を十分に発現させることのできる積層型半導体セラミック素子を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は上記のような問題点に鑑みてなされたものである。第1の発明の積層型半導体セラミック素子は、半導体セラミック層と、内部電極層とを交互に積層した積層焼結体上に外部電極を形成した積層型半導体セラミック素子であって、前記半導

体セラミック層は、チタン酸バリウム系の半導体焼結体中に、少なくともホウ素酸化物、およびバリウム、ストロンチウム、カルシウム、鉛、イットリウム、希土類元素の中から選ばれる少なくとも1種類からなる酸化物を含有し、かつ前記ホウ素酸化物をホウ素元素（Bとする）に換算して原子比で、

$$0.001 \leq B/\beta \leq 0.50$$

$$0.5 \leq B/(\alpha - \beta) \leq 10.0$$

（ただし、 α ：半導体セラミック中に含まれるバリウム、ストロンチウム、カルシウム、鉛、イットリウムの各元素、および希土類元素の総量

β ：半導体セラミック中に含まれるチタン、錫、ジルコニウム、ニオブ、タングステン、アンチモンの各元素の総量）となるように添加されてなることを特徴とする。

【0011】このような組成の半導体セラミックを用いることによって、半導体セラミックの焼成温度を1000℃以下にすることができ、再酸化処理を低温で行ってもよりPTC特性を発現させることができるので、内部電極に卑金属を用いることができ、かつ十分なPTC特性を発現させることができる。

【0012】また、第2の発明の積層型半導体セラミック素子においては、前記半導体セラミック層中にドナー元素の総量（Mdとする）およびアクセプター元素の総量（Maとする）が原子比で、

$$0.0001 \leq Md/\beta \leq 0.005$$

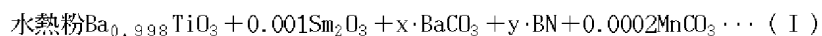
$$0.00001 \leq Ma/\beta \leq 0.005$$

（ただし、 β ：半導体セラミック中に含まれるチタン、錫、ジルコニウム、ニオブ、タングステン、アンチモンの各元素の総量）となるように添加されていることが好ましい。

【0013】このような組成にすることによって、PTC特性をより効果的に発現させることができる。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明の積層型半導体セラミック素子は、チタン酸バリウム系半導体セラミック層と卑金属を主成分とする内部電極層とを交互に積層した積層焼結体と、この積層焼結体の内部電極導出面上に形成した外部電極とからなるものである。



得られた混合物にバインダーを添加し、ジルコニアボールとともに10時間湿式混合してセラミックスラリーとした。次に、得られたセラミックスラリーをドクターブレード法により成形した後、乾燥させてセラミックグリーンシートとした。このセラミックグリーンシート上に内部電極層としてNiペーストを印刷し、積層して積層体とした。この積層体を大気中300℃で脱脂した後、水素／窒素還元雰囲気中950℃で2時間焼成して積層焼結体を得た。なお、この積層焼結体の半導体セラミック層は、以下のようになっている。

【0023】

【0015】本発明に用いられる半導体セラミックは、チタン酸バリウムを主成分とし、副成分として酸化ホウ素を含有している。

【0016】上記チタン酸バリウムは、チタン酸バリウム中のBaの一部をSr, Ca, Pb, Y, 希土類元素等で、Tiの一部をSn, Zr, Nb, W, Sbでそれぞれ置換してもよい。

【0017】また、上記半導体セラミックには、Ba、もしくはSr, Ca, Pb, Y, 希土類元素等のBa置換可能性元素の総量が、Ti、もしくはSn, Zr, Nb, W, Sb元素の総量より多くなるように、チタン酸バリウムのBaサイトとは別に、BaもしくはSr, Ca, Pb, Y, 希土類元素等のBa置換可能性元素の酸化物が過剰に添加されている。

【0018】また、上記半導体セラミックには、ドナー元素およびアクセプタ元素を添加している。なお、ここでいうドナー元素とは、Y, Nb, Sb, W, Ta, Mo, 希土類元素等、一般にBaTiO₃に対してドナーとして作用する元素を指す。また、アクセプタ元素とは、Mn, Fe, Co, Ni, Cr, アルカリ金属等、一般にBaTiO₃に対してアクセプタとして作用する元素を指す。

【0019】また、上記内部電極層にはNi, Co, Fe, Mo等の卑金属を単体、もしくは合金として用いることができるが、耐酸化性に優れているという理由からNiを用いることが好ましい。

【0020】また上記外部電極には、Ag, Pd, Ag-Pd合金等が挙げられるが特に限定はしない。次に本発明を実施例を用いてさらに具体的に説明する。

【0021】

【実施例】（実施例1）本発明の積層型半導体セラミック素子の製造方法について説明する。図1は本発明の積層型半導体セラミック素子の概略断面図を示す。まず、Baサイト／Tiサイト＝0.998となるようにチタン酸バリウムを水熱合成した。次に、BaCO₃, Sm₂O₃, BN, MnCO₃を下記の（I）式のように秤量、添加し、混合物を得た。

【0022】

Ba_{0.998}Sm_{0.002}TiO₃ + x · BaO + 1/2y · B₂O₃ + 0.0002MnO₂
次に、図1のように半導体セラミック層5と内部電極層7とからなる積層焼結体3の内部電極導出面上にAg電極ペーストを塗布し、大気中800℃で2時間焼き付け外部電極9を形成するとともに、再酸化処理をし、本発明の積層型半導体セラミック素子1を得た。

【0024】ここで、BaCO₃の添加量xとBNの添加量yとを変動させ、上記と同様にして得られた積層型半導体セラミック素子の室温抵抗と抵抗変化率log(R250/R25)（R250：250℃のときの抵抗値、R25：25℃のときの抵抗値）とを測定した。その結果を表1

に示す。なお、表1中の※印は本発明の範囲外を示す。
また、本実施例においては、 $B/\beta = B/Ti$ 、 $B/(\alpha - \beta) = B/(Ba + Sm - Ti)$ となる。

【0025】

【表1】

試料 番号	B/Ti (B/ β)	B/(Ba+Sm-Ti) (B/ $\alpha - \beta$)	添 加 物		特 性		焼結性
			Ba元素量 (mol)	B元素量 (mol)	室温抵抗 (Ω)	抵抗変化率 $\log(R250/R25)$	
※1	0.0005	0.2	0.00250	0.005	1000000以上	測定不可	×
※2	0.0005	0.5	0.00100	0.005	1000000以上	測定不可	×
※3	0.0005	2	0.00025	0.005	55000	0.6	×
※4	0.0005	8	0.00006	0.005	6000	0.9	×
※5	0.0005	12	0.00004	0.005	25000	0.8	×
※6	0.001	0.2	0.00500	0.001	28	1.3	△
7	0.001	0.5	0.00200	0.001	0.97	3.5	○
8	0.001	2	0.00050	0.001	0.62	3.9	○
9	0.001	8	0.00013	0.001	0.89	3.3	○
※10	0.001	12	0.00008	0.001	30	2.2	△
※11	0.01	0.2	0.05000	0.01	25	1.9	△
12	0.01	0.5	0.02000	0.01	0.99	3.6	○
13	0.01	2	0.00500	0.01	0.45	3.8	○
14	0.01	8	0.00125	0.01	0.95	3.7	○
※15	0.01	12	0.00083	0.01	45	2.6	△
※16	0.05	0.2	0.25000	0.05	26	2.9	△
17	0.05	0.5	0.10000	0.05	0.82	3.9	○
18	0.05	2	0.02500	0.05	0.21	4.2	○
19	0.05	8	0.00625	0.05	0.73	4.1	○
※20	0.05	12	0.00417	0.05	19	2.4	△
※21	0.1	0.2	0.50000	0.1	16	2.6	△
22	0.1	0.5	0.20000	0.1	0.65	3.7	○
23	0.1	2	0.05000	0.1	0.52	3.8	○
24	0.1	8	0.01250	0.1	0.65	3.8	○
※25	0.1	12	0.00833	0.1	26	2.9	△
※26	0.5	0.2	2.50000	0.5	56	2.1	△
27	0.5	0.5	1.00000	0.5	2.5	3.1	○
28	0.5	2	0.25000	0.5	2.1	3.2	○
29	0.5	8	0.06250	0.5	2.9	3.1	○
※30	0.5	12	0.04167	0.5	35	2.6	△
※31	0.7	0.2	3.50000	0.7	89	1.3	△
※32	0.7	0.5	1.40000	0.7	25	1.5	△
※33	0.7	2	0.35000	0.7	39	1.5	△
※34	0.7	8	0.08750	0.7	190	1.3	△
※35	0.7	12	0.05833	0.7	480	0.9	△

※印は本発明の範囲外

【0026】表1に示すように、 $0.001 \leq B/\beta \leq 0.50$ 、 $0.5 \leq B/(\alpha - \beta) \leq 10.0$ の範囲にあるものは、室温抵抗が低く、かつ少なくとも3桁以上の抵抗変化率 $\log(R250/R25)$ を発現させていることがわかる。

【0027】(実施例2) $BaCO_3$ の添加量xを0.02mol、BNの添加量を0.06molに固定し、ドナーである Sm_2O_3 の添加量(Md)と、アクセプタである $MnCO_3$ の添加量(Ma)とを変動させた以外は実施例1と同様にして積層型半導体セラミック素子を作成し、室温抵抗と抵抗変化率 $\log(R250/R25)$ とを測定した。その結果を表2に示す。なお、表2中の*印は請求項2の範囲外を示す。

【0028】

【表2】

試料 番号	Sm/Ti (Md/ β)	Mn/Ti (Ma/ β)	室温抵抗 (Ω)	抵抗変化率 $\log(R250/R25)$
*41	0.002	0.000005	0.15	2.2
42	0.002	0.00001	0.17	3.3
43	0.002	0.00005	0.19	3.8
44	0.002	0.0001	0.20	4.1
45	0.002	0.0005	0.35	4.5
46	0.002	0.001	1.20	4.9
47	0.002	0.005	3.50	5.3
*48	0.002	0.01	890.00	1.5
*49	0.00005	0.0005	260.00	1.2
50	0.0001	0.0005	2.60	4.2
51	0.0005	0.0005	0.80	5.0
52	0.001	0.0005	0.41	4.6
53	0.005	0.0005	0.32	3.1
*54	0.01	0.0005	0.20	1.9

*印は請求項2の範囲外

【0029】表2に示すように、 $0.0001 \leq Md/\beta \leq 0.005$ 、 $0.00001 \leq Ma/\beta \leq 0.005$ の範囲にあるものは、室温抵抗が低く、かつ抵抗変化率 $\log(R250/R25)$ が大幅に大きくなっていることがわかる。

【0030】ここで、請求項1および請求項2において、ホウ素酸化物の添加量と、アクセプタ元素およびドナー元素の添加量とを限定した理由を説明する。なお、 α ：半導体セラミック中に含まれるバリウム、ストロンチウム、カルシウム、鉛、イットリウムの各元素、およ

び希土類元素の総量、 β ：半導体セラミック中に含まれるチタン、錫、ジルコニウム、ニオブ、タングステン、アンチモンの各元素の総量、 Md ：ドナー元素の総量、 Ma ：アクセプタ元素の総量、を示す。

【0031】請求項1において、ホウ素酸化物の添加量をホウ素元素（B）に換算して原子比で $0.001 \leq B/\beta \leq 0.50$ と限定したのは、試料番号1～5のように B/β が 0.001 より小さい場合には、室温抵抗が極端に高くなって、抵抗変化率 $\log(R250/R25)$ が小さくなり好ましくないからである。一方、試料番号31～35のように、 B/β が 0.50 より大きい場合にも、室温抵抗が高くなって、抵抗変化率 $\log(R250/R25)$ が小さくなり好ましくないからである。

【0032】また、請求項1において、ホウ素酸化物の添加量をホウ素元素（B）に換算して原子比で $0.5 \leq B/(\alpha - \beta) \leq 10.0$ に限定したのは、試料番号1、6、11、16、21、26、31のように、 $B/(\alpha - \beta)$ が 0.5 より小さい場合には、室温抵抗が高くなって、抵抗変化率 $\log(R250/R25)$ が小さくなり好ましくないからである。一方、試料番号5、10、15、20、25、30、35のように、 $B/(\alpha - \beta)$ が 10.0 より大きい場合にも、室温抵抗が高くなって、抵抗変化率 $\log(R250/R25)$ が小さくなり好ましくないからである。

【0033】また、請求項2において、ドナー元素の添加量を原子比で $0.0001 \leq Md/\beta \leq 0.005$ に限定したのは、試料番号49のように、 Md/β が 0.0001 より小さい場合には、室温抵抗が高くなって、抵抗変化率 $\log(R250/R25)$ が小さくなり好ましくないからである。一方、試料番号54のように、 Md/β が 0.005 より大きい場合には、抵抗変化率 $\log(R250/R25)$ が小さくなり好ましくないからである。

【0034】また、請求項2において、アクセプタ元素の添加量を原子比で $0.00001 \leq Ma/\beta \leq 0.005$ に限定したのは、試料番号41のように、 Ma/β が 0.00001 より小さい場合には、抵抗変化率 $\log(R250/R25)$ が小さくなり好ましくない。一方、試料番号48のように、 Ma/β が 0.005 より大きい場合には、室温抵抗が高くなって、抵抗変化率 $\log(R250/R25)$

5)が小さくなり好ましくないからである。

【0035】

【発明の効果】本発明の積層型半導体セラミック素子は、半導体セラミック層と、内部電極層とを交互に積層した積層焼結体上に外部電極を形成した積層型半導体セラミック素子であって、半導体セラミック層は、チタン酸バリウム系の半導体焼結体中に、少なくともホウ素酸化物、およびバリウム、ストロンチウム、カルシウム、鉛、イットリウム、希土類元素の中から選ばれる少なくとも1種類からなる酸化物を含有し、かつホウ素酸化物をホウ素元素（Bとする）に換算して原子比で、 $0.001 \leq B/\beta \leq 0.50$ 、 $0.5 \leq B/(\alpha - \beta) \leq 10.0$ （ただし、 α ：半導体セラミック中に含まれるバリウム、ストロンチウム、カルシウム、鉛、イットリウムの各元素、および希土類元素の総量、 β ：半導体セラミック中に含まれるチタン、錫、ジルコニウム、ニオブ、タングステン、アンチモンの各元素の総量）となるように添加されているので、半導体セラミックの焼成温度を 1000°C 以下にすることができ、再酸化処理を低温で行ってもよりPTC特性を発現させることができる。

【0036】また、本発明の積層型半導体セラミック素子においては、半導体セラミック層中にドナー元素の総量（ Md とする）およびアクセプター元素の総量（ Ma とする）が原子比で、 $0.0001 \leq Md/\beta \leq 0.005$ 、 $0.00001 \leq Ma/\beta \leq 0.005$ （ただし、 β ：半導体セラミック中に含まれるチタン、錫、ジルコニウム、ニオブ、タングステン、アンチモンの各元素の総量）となるように添加されているので、PTC特性を効果的に発現させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の積層型半導体セラミック素子を示す概略断面図。

【符号の説明】

1	積層型半導体セラミック素子
3	積層焼結体
5	半導体セラミック層
7	内部電極層
9	外部電極

【図1】

